

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>H01L 21/302</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO98/19332</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1998年5月7日 (07.05.98)		
<table border="0"><tr><td data-bbox="220 485 808 1089"><b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP97/03968 <b>(22) 国際出願日</b> 1997年10月30日 (30.10.97) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平8/305818      1996年10月30日 (30.10.96)      JP 特願平8/305820      1996年10月30日 (30.10.96)      JP <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 工業技術院長が代表する日本国 (JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo, (JP) 財団法人 機械システム振興協会 (THE MECHANICAL SOCIAL SYSTEMS FOUNDATION)[JP/JP] 〒108 東京都港区三田一丁目4番28号 Tokyo, (JP) 社団法人 日本電子機械工業会 (ELECTRONIC INDUSTRIES ASSOCIATION OF JAPAN)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目2番2号 Tokyo, (JP) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</td><td data-bbox="808 485 1401 1089"><b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 関屋 章(SEKIYA, Akira)[JP/JP] 〒305 茨城県つくば市並木2-138-102 Ibaraki, (JP) 山田俊郎(YAMADA, Toshiro)[JP/JP] 〒134 東京都江戸川区清新町一丁目4-5-2206 Tokyo, (JP) 後藤邦明(GOTO, Kuniaki)[JP/JP] 〒156 東京都世田谷区松原四丁目19-8 Tokyo, (JP) 高垣哲也(TAKAGAKI, Tetsuya)[JP/JP] 〒359 埼玉県所沢市山口5166 Saitama, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b>      KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書</td></tr></table>			<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP97/03968 <b>(22) 国際出願日</b> 1997年10月30日 (30.10.97) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平8/305818      1996年10月30日 (30.10.96)      JP 特願平8/305820      1996年10月30日 (30.10.96)      JP <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 工業技術院長が代表する日本国 (JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo, (JP) 財団法人 機械システム振興協会 (THE MECHANICAL SOCIAL SYSTEMS FOUNDATION)[JP/JP] 〒108 東京都港区三田一丁目4番28号 Tokyo, (JP) 社団法人 日本電子機械工業会 (ELECTRONIC INDUSTRIES ASSOCIATION OF JAPAN)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目2番2号 Tokyo, (JP) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)	<b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 関屋 章(SEKIYA, Akira)[JP/JP] 〒305 茨城県つくば市並木2-138-102 Ibaraki, (JP) 山田俊郎(YAMADA, Toshiro)[JP/JP] 〒134 東京都江戸川区清新町一丁目4-5-2206 Tokyo, (JP) 後藤邦明(GOTO, Kuniaki)[JP/JP] 〒156 東京都世田谷区松原四丁目19-8 Tokyo, (JP) 高垣哲也(TAKAGAKI, Tetsuya)[JP/JP] 〒359 埼玉県所沢市山口5166 Saitama, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP97/03968 <b>(22) 国際出願日</b> 1997年10月30日 (30.10.97) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平8/305818      1996年10月30日 (30.10.96)      JP 特願平8/305820      1996年10月30日 (30.10.96)      JP <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 工業技術院長が代表する日本国 (JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo, (JP) 財団法人 機械システム振興協会 (THE MECHANICAL SOCIAL SYSTEMS FOUNDATION)[JP/JP] 〒108 東京都港区三田一丁目4番28号 Tokyo, (JP) 社団法人 日本電子機械工業会 (ELECTRONIC INDUSTRIES ASSOCIATION OF JAPAN)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目2番2号 Tokyo, (JP) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)	<b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 関屋 章(SEKIYA, Akira)[JP/JP] 〒305 茨城県つくば市並木2-138-102 Ibaraki, (JP) 山田俊郎(YAMADA, Toshiro)[JP/JP] 〒134 東京都江戸川区清新町一丁目4-5-2206 Tokyo, (JP) 後藤邦明(GOTO, Kuniaki)[JP/JP] 〒156 東京都世田谷区松原四丁目19-8 Tokyo, (JP) 高垣哲也(TAKAGAKI, Tetsuya)[JP/JP] 〒359 埼玉県所沢市山口5166 Saitama, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書			
<b>(54)Title: DRY ETCHING METHOD</b>  <b>(54)発明の名称</b> ドライエッチング方法  <b>(57) Abstract</b> A dry-etching gas comprising a perfluorocycloolefin is used to generate a plasma having a density as high as $10^{10}$ particles/cm <sup>3</sup> or above to dry-etch a substrate with the plasma. The perfluorocycloolefin has preferably 3 to 8, especially 4 to 6 carbon atoms.				

(57) 要約

パーフルオロシクロオレフィンを含むドライエッチング用ガスを用いて、 $10\text{ cm}^{-3}$ 以上の高密度領域のプラズマを発生させて被エッチング基体をドライエッチングする。パーフルオロシクロオレフィンとしては、3～8個の炭素原子、特に4～6個の炭素原子を有するものが好ましく用いられる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GU	グアム	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MR	モロッコ	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CA	カナダ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NE	ネーデルラント	VN	ベトナム
CG	コンゴ	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CH	スイス	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボワール	KR	韓国	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギス	PL	ポーランド		
CN	中国	KK	北朝鮮	PT	ポルトガル		
CO	コロンビア	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	LC	セント・ルシア	RU	ロシア		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
DE	ドイツ	LR	レソト	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク			SG	シンガポール		
EE	エストニア			SI	スロベニア		
ES	スペイン			SK	スロバキア		
				SL	シエラレオネ		

## 明細書

### ドライエッチング方法

#### 技術分野

本発明はドライエッチング方法に関する。より詳しくは、高速エッチングが可能で、且つフォトリソストおよびポリシリコンなどの保護膜に対し良好な選択性を示すドライエッチング方法に関する。

#### 背景技術

近年のエレクトロニクスの急速な進歩の大きな一因として、極めて高集積化された半導体デバイスの実用化があげられる。ドライエッチング技術は、こうした高集積化のための微細なパターンをシリコンウエハー上に形成するうえで極めて重要な技術として日々改良がなされている。

このドライエッチングでは、プラズマ放電などによりフッ素を含む反応活性種を生成させるため、エッチングガスとしてフッ素原子を多く含むガス類が用いられてきた。フッ素含有エッチングガスとしては、例えば、四フッ化炭素、六フッ化硫黄、三フッ化窒素、三フッ化臭化炭素、トリフルオロメタン、六フッ化エタン、八フッ化プロパンなどの高度にフッ素化された化合物が挙げられている。

ところで、地球環境を保全しようという取り組みが国際的に進められており、特に地球の温暖化防止策は大きな課題になっている。例えば、I P C C（気候変動に関する政府間パネル）においては、国際的な合意事項の中に二酸化炭素の排出量の総量規制が盛り込まれている。このような状況下において、従来利用されてきた高度にフッ素化された化合物も、その長い大気寿命と大きな地球温暖化係数のため地球温暖化防止の観点から代替物の探索の必要性が指摘されるようになってきた。上記のエッチング用ガスにおいても、四フッ化炭素、六フッ化エタンおよび六フッ化硫黄の大気寿命はそれぞれ50,000年、10,000年および3,200年と長いことが示されており、赤外線吸収量も多く、地球温暖化へ

の影響が大きいことが知られている。こうした地球温暖化への影響を解決し、しかも従来のエッチング用ガスの性能と比較して遜色のない新たなエッチング用ガスを用いたエッチング方法の開発が望まれている。

一方、ドライエッチングにおいて、フォトレジストおよびポリシリコンなどの保護膜に対する選択性を高める方法が種々提案されている。例えば、特開平4-170026号公報には、パーフルオロプロペン、パーフルオロブテンのような不飽和フルオロカーボンを含むガスを用いて被エッチング基体の温度を50℃以下に制御しながらシリコン化合物をエッチングする技術が開示されている。さらに、特開平4-258117号公報には、パーフルオロシクロプロパン、パーフルオロシクロブタン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテンなどの環状飽和または環状不飽和フルオロカーボンを含むガスを用いて、同様に被エッチング基体の温度を50℃以下に制御しながらエッチングする技術が開示されている。

しかしながら、上記公開公報に記載されるようなドライエッチング技術では、エッチング速度やフォトレジストおよびポリシリコンなどの保護膜に対する選択性が十分満足できるとは言い難く、さらに、デポジションによりウエハー表面にポリマー膜が生成するなどの問題点を有していた。

#### 発明の開示

本発明の目的は、上記のような従来技術の状況に鑑み、フォトレジストおよびポリシリコンなどの保護膜に対し高い選択性を示し、且つ高速でエッチングすることができ、しかも、デポジションによるポリマー膜を生成させず、良好なエッチング効果を達成することができるドライエッチング方法を提供することにある。本発明者らは、種々のパーフルオロシクロオレフィンを含むドライエッチング用ガスを用いてシリコン化合物のドライエッチングを繰返した結果、 $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高密度領域のプラズマを発生させてドライエッチングを行うと、高速で且つ高い対フォトレジスト選択性および高い対ポリシリコン選択性をもち、しかも、ポリマー膜を生成させない良好なエッチングが達成できることを見出し

た。

かくして、本発明によれば、パーフルオロシクロオレフィンを含むドライエッチング用ガスを用いて、 $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高密度領域のプラズマを発生させて被エッチング基体をドライエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法が提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明において使用するパーフルオロシクロオレフィンを含むドライエッチング用ガスは、ドライエッチングにおいて、プラズマによってフッ素ラジカルが発生するものであればよく、パーフルオロシクロオレフィンの炭素数は格別限定されないが、通常、3～8、好ましくは4～6、最も好ましくは5である。

パーフルオロシクロオレフィンの具体例としては、パーフルオロシクロプロペン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテン、パーフルオロシクロヘキセン、パーフルオロシクロヘプテン、パーフルオロシクロオクテン、パーフルオロ-1-メチルシクロブテン、パーフルオロ-3-メチルシクロブテン、パーフルオロ-1-メチルシクロペンテン、パーフルオロ-3-メチルシクロペンテンなどが挙げられる。中でも、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテン、パーフルオロシクロヘキセン、パーフルオロ-1-メチルシクロブテン、パーフルオロ-3-メチルシクロブテン、パーフルオロ-1-メチルシクロペンテン、パーフルオロ-3-メチルシクロペンテンなどが好ましく、パーフルオロシクロペンテンが最も好ましい。これらのパーフルオロシクロオレフィンは単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。

本発明においては、パーフルオロシクロオレフィン以外のパーフルオロオレフィン、すなわち、直鎖状の不飽和パーフルオロカーボン、および／またはパーフルオロアルカンおよび／またはパーフルオロシクロアルカンを併用してもよいが、これらの併用されるパーフルオロカーボン類を多量に使用すると本発明の目的を達成することはできないので、その量は、通常全フルオロカーボン量の30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下とする。

また、ドライエッチング用ガスとして、ハイドロフルオロカーบอนを上記パーフルオロシクロオレフィンと組合わせて用いることができる。

ハイドロフルオロカーボンガスは、揮発性を有するものであれば特に制限はないが、通常は、直鎖状もしくは分岐鎖状または環状の飽和炭化水素の水素原子の半数以上をフッ素で置換した化合物の中より選択される。かかる飽和ハイドロフルオロカーボンガスとしては、例えば、トリフルオロメタン、ペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ヘプタフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロパン、ペンタフルオロプロパン、ノナフルオロブタン、オクタフルオロブタン、ヘプタフルオロブタン、ヘキサフルオロブタン、ウンデカフルオロペンタン、デカフルオロペンタン、ノナフルオロペンタン、オクタフルオロペンタン、トリデカフルオロヘキサン、ドデカフルオロヘキサン、ウンデカフルオロヘキサン、ヘプタフルオロシクロブタン、ヘキサフルオロシクロブタン、ノナフルオロシクロペンタン、オクタフルオロシクロペンタン、ヘプタフルオロシクロペンタンなどがあげられる。これらの中でもトリフルオロメタン、ペンタフルオロエタンおよびテトラフルオロエタンが好ましい。ハイドロフルオロカーボンガスは単独で用いてもよく、または2種類以上を組合わせて用いてもよい。

パーフルオロシクロオレフィンに併用するハイドロフルオロカーボンガスの量はガスの被エッチング材料に及ぼす影響の度合いによって異なるが、通常はパーフルオロカーボンに対して50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

本発明においては、上記ドライエッチング用ガスに、必要に応じて、ドライエッチング用ガスで一般に使用されるその他種々のガスを含有せしめることができる。そのようなガスとしては、例えば、酸素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、水素ガス、塩素ガス、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、酸化窒素ガス、酸化硫黄ガスなどがあげられ、これらの中でも、酸素および二酸化炭素ガスが好ましく、酸素が最も好ましい。これらの添加ガスは単独で使用してもよく、また、2種類以上を組合せて使用してもよい。

添加するガスの量はガスの被エッチング材料に及ぼす影響の度合いによって異なるが、通常は、パーフルオロシクロオレフィンを含むドライエッチング用ガス

100重量部にに基づき40重量部以下、好ましくは3～25重量部での範囲で選ばれる。

被エッチング基体とは、ガラス基板、シリコン単結晶ウエハー、ガリウムヒ素などの基板上に被エッチング材料の薄膜層を備えたものである。被エッチング材料としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、アルミニウム、タングステン、モリブデン、タンタル、チタン、クロム、酸化クロム、金などがあげられる。被エッチング基体としては、酸化シリコンまたはアルミニウム薄膜を備えたシリコンウエハーが好適に用いられる。被エッチング材料が酸化シリコンの場合、その上に設ける保護膜の好ましい例としてはフォトレジストおよびポリシリコンが挙げられる。

本発明のドライエッチング方法においては、エッチングの際に照射するプラズマとして $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高密度領域のものを発生せしめる。特に、 $1.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 程度の密度が、より高性能を発現し、微細なパターンを形成するうえで好ましい。プラズマの密度が過度に小さいと、本発明が目的とする特に高いエッチング速度、高い対フォトレジスト選択性、および対ポリシリコン選択性を達成することができず、しかもデポジションによるポリマー膜を生成させる場合が多く、好ましくない。

従来より用いられている並行平板タイプやマグネトロンタイプの反応性イオンエッチング方式によるドライエッチングでは、一般的に、上記のような高密度領域のプラズマを実現するには不適である。上記のような高密度領域のプラズマを実現するための方法としてはヘリコン波や高周波誘導方式が推奨される。

本発明のドライエッチング方法において、上記ドライエッチング用ガスおよび所望により併用されるその他のガスを含むガス組成物のエッチング時の圧力は、特別な範囲を選択する必要はなく、一般的には、真空中に脱気したエッチング装置内にガス組成物を $1.0 \text{ torr} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ torr}$ 程度の圧力になるように導入する。好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \text{ torr} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ torr}$ である。

被エッチング基体の到達温度は、通常、 $0^\circ\text{C} \sim \text{約 } 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $80^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲である。

なお、被エッチング基体の到達温度を実質的に制御することなしにエッチングすることが好ましい。ここで、「実質的に制御することなしにエッチングする」とは、エッチング時において、被エッチング基体の温度を全く制御しないときに被エッチング基体が到達する温度の $\pm 30\%$ 以内、好ましくは $\pm 20\%$ 以内、より好ましくは $\pm 10\%$ 以内の温度でエッチングを行うことを指す。従って、エッチング時の急激な発熱に対応して急冷するような操作は除外されるが、被エッチング基体を取り出すまでに徐冷する程度の操作は含まれる。このように、被エッチング基体の温度を実質的に制御せずに、その温度を、通常 $60^{\circ}\text{C}$ ～約 $250^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $80^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ の範囲となるようにすることによって、高い対ポリシリコン選択性および対フォトレジスト選択性を有したまま、高速エッチングが可能となる。しかも、低温でドライエッチングすることによってパーフルオロシクロオレフィンの重合が促進されて基体上に生成ポリマーのデポジションが起こることが回避される。

エッチング処理の時間は $10$ 秒～ $10$ 分程度であるが、本発明の方法によれば、概して、高速エッチングが可能なので、生産性向上の見地からも $10$ 秒～ $3$ 分が好ましい。

以下、本発明を実施例について、より具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によってその範囲を限定されるものではない。

#### 実施例 1～9

ヘリコン波方式によるプラズマエッチング装置（I-4100SH型、アネルバ社製）中に、酸化シリコン（ $\text{SiO}_2$ ）膜、フォトレジスト（PR）膜、ポリシリコン（Poly-Si）膜の何れかを表面に形成した直径 $150\text{mm}$ のシリコンウエハーをセットし、系内を真空にした後、パーフルオロシクロオレフィンを含むエッチング用ガス組成物を流量 $50\text{ sccm}$ にて導入した。パーフルオロシクロオレフィンとしてオクタフルオロシクロペンテンを使用した。系内の圧力を $5\text{ mm Torr}$ に維持し、プラズマ発生の電気エネルギーを変えて表1記載のプラズマの密度の異なった条件で実験を行った。このとき、ウエハーの温度はことさら制御しなかったが、全ての実施例において約 $130^{\circ}\text{C}$ まで上昇した。



エッチングの時間は15～60秒の範囲内で選択した。エッチング速度の測定はウエハー中心、およびウエハーの直径に沿った中心から両側へ35mmおよび65mmの測定点の計5点で行った。

このときの各条件での各測定ポイントでのエッチング速度（ウエハー直径上の上記5つの測定点におけるエッチング速度を順次エッチング速度-1～エッチング速度-5とした）を測定した。また、同一エッチング条件での酸化シリコン（ $\text{SiO}_2$ ）、フォトレジスト（PR）、ポリシリコン（Poly-Si）のエッチング速度の比較により、エッチングの対フォトレジスト選択性および対ポリシリコン選択性を評価した。選択性は以下の式より算出した。

選択性＝（酸化シリコンの平均エッチング速度）／（フォトレジストまたはポリシリコンのエッチング速度）

エッチング条件および評価結果を表1に示す。

使用したウエハーの種類は次のとおりである。

SiO<sub>2</sub>：酸化シリコン膜を表面に形成

PR：フォトレジストを表面に塗布

Poly-Si：ポリシリコン膜を表面に形成

なお、エッチング用ガスとして使用したパーフルオロシクロオレフィンであるオクタフルオロシクロペンテンについて、水酸化ラジカルとの反応速度の実測に基づき求めた大気寿命は1.0年であった。この事実から、地球温暖化への影響は極めて低いことが確認された。また、文献（Atmospheric Environment, Vol. 26A, No 7, P1331（1992））に準じて分子のHOMOエネルギーを計算し、大気寿命の推算を行った結果、大気寿命は0.3年となった。

表 1

パーフルオロシクロペンテン含有エッチング用ガス使用

実施例No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
試料の種類	SiO <sub>2</sub>	PR	Poly-Si	SiO <sub>2</sub>	PR	Poly-Si	SiO <sub>2</sub>	PR	Poly-Si
負荷電力(W)	500	500	500	800	800	800	1100	1100	1100
プラズマ密度(cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>10</sup> -11	10 <sup>10</sup> -11	10 <sup>10</sup> -11	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup> -12	10 <sup>11</sup> -12	10 <sup>11</sup> -12
エッチング時間(秒)	60	60	15	60	60	15	60	60	15
エッチング速度-1 (Å/分)	4116	657	304	6187	2517	976	7022	3503	1400
エッチング速度-2 (Å/分)	4697	838	364	6480	2503	972	7034	3297	1336
エッチング速度-3 (Å/分)	4811	907	372	6632	2558	988	7114	3297	1308
エッチング速度-4 (Å/分)	4307	715	308	6402	2468	960	7048	3286	1332
エッチング速度-5 (Å/分)	3511	498	236	5828	2468	920	7022	3564	1408
平均エッチング速度 (Å/分)	4288	723	317	6306	2503	963	7048	3389	1357
フォトリソに 対する選択性	5.9						2.1		
フォトリソに 対する選択性	13.5						5.2		

### 比較例 1 ～ 3

平行平板型の反応性イオンエッチング方式によるプラズマエッチング装置（東京エレクトロン社製、TE5000S）装置中に酸化シリコン膜を表面に形成した直径150mmのシリコンウエハーをセットし、実施例4と同様な方法によりドライエッチングを行った。但し、エッチング条件の一部を下記のように変更した。

オクタフルオロシクロペンテンの流量：40 s c c m

系内圧力mmT o r r：150（比較例1）、250（比較例2）および350（比較例3）

プラズマ密度： $5 \times 10^9 \text{ c m}^{-3}$

ドライエッチングを行った結果、いずれの系内圧力の場合も、オクタフルオロシクロペンテンは重合してウエハー表面にポリマー膜を形成し、エッチングは全く進行しなかった。

### 比較例 4 ～ 12

エッチング用ガス組成物に含まれるパーフルオロシクロオレフィンを四フッ化炭素に変えた他は実施例1～9と同様にドライエッチングを行った。その結果を表2に示す。

### 比較例 13 ～ 21

ドライエッチング用ガス組成物に含まれるパーフルオロシクロオレフィンをオクタフルオロシクロブタンに変えた他は実施例1～9と同様にエッチングを行った。その結果を表3に示す。

四フッ化炭素含有エッチング用ガス使用

比較例No.	4	5	6	7	8	9	10	11	12
カハ-の種類	SiO <sub>2</sub>	PR	Poly-Si	SiO <sub>2</sub>	PR	Poly-Si	SiO <sub>2</sub>	PR	Poly-Si
負荷電力(W)	500	500	500	800	800	800	1100	1100	1100
ア・ラ・マ密度(cm <sup>-3</sup> )	1010-11	1010-11	1010-11	1011	1011	1011	1011-12	1011-12	1011-12
ア・ラ・マ時間(秒)	60	60	15	60	60	15	60	60	15
ア・ラ・マ速度-1	3517	4956	3644	4849	7007	5088	5953	8862	6260
(Å/分)									
ア・ラ・マ速度-2	3464	4854	3488	4765	6695	4832	5622	8162	5892
(Å/分)									
ア・ラ・マ速度-3	3518	4772	3436	4712	6494	4700	5381	7913	5544
(Å/分)									
ア・ラ・マ速度-4	3425	4761	3436	4738	6637	4928	5655	8182	5992
(Å/分)									
ア・ラ・マ速度-5	3443	4767	3540	4723	6770	5168	5846	8605	6384
(Å/分)									
平均ア・ラ・マ速度	3473	4822	3509	4757	6721	4943	5691	8345	6014
(Å/分)									
マトリクスに 対する選択性		0.72			0.71			0.68	
ポリアリコンに 対する選択性		0.99			0.96			0.95	

表 3

オクタフルオロシクロブタン含有エッチング用ガス使用

比較例No.	13	14	15	16	17	18	19	20	21
ウイハ-の種類	SiO <sub>2</sub>	PR	Poly-Si	SiO <sub>2</sub>	PR	Poly-Si	SiO <sub>2</sub>	PR	Poly-Si
負荷電力(W)	500	500	500	800	800	800	1100	1100	1100
プラズマ密度(cm <sup>-3</sup> )	1010-11	1010-11	1010-11	1011	1011	1011	1011-12	1011-12	1011-12
エッチング時間(秒)	60	60	15	60	60	15	60	60	15
エッチング速度-1 (Å/分)	4753	3256	1476	6422	5077	2364	7494	6227	2956
エッチング速度-2 (Å/分)	4983	3348	1492	6390	4915	2328	7189	5764	2776
エッチング速度-3 (Å/分)	4953	3334	1484	6449	4917	2324	6955	5588	2712
エッチング速度-4 (Å/分)	4693	3121	1416	6306	4794	2328	7315	5799	2824
エッチング速度-5 (Å/分)	4380	2963	1360	6308	4973	2400	7483	6211	2988
平均エッチング速度 (Å/分)	4752	3204	1446	6375	4935	2349	7287	5918	2851
フォトマスクに 対する選択性	1.5	1.3	1.2						
シリコンに 対する選択性	3.3	2.7	2.6						

### 産業上の利用可能性

本発明に従って、パーフルオロシクロオレフィンを含むドライエッチング用ガスを用いて、高密度領域のプラズマを発生させて被エッチング基体をドライエッチングすることによって、デポジションによるポリマー膜を形成させることなく、高速エッチングが可能となり、且つ高い対ポリシリコン選択性および高い対フォトレジスト選択性が達成される。

## 請求の範囲

1. パーフルオロシクロオレフィンを含むドライエッチング用ガスを用いて、 $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高密度領域のプラズマを発生させて被エッチング基体をドライエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。
2. パーフルオロシクロオレフィンが3～8個の炭素原子を有する請求の範囲第1項に記載のドライエッチング方法。
3. パーフルオロシクロオレフィンが4～6個の炭素原子を有する請求の範囲第1項に記載のドライエッチング方法。
4. パーフルオロシクロオレフィンを含むドライエッチング用ガスがパーフルオロシクロオレフィンとハイドロフルオロカーボンとからなる請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のドライエッチング方法。
5. ハイドロフルオロカーボンが、鎖状もしくは分岐鎖状または環状の飽和炭化水素の水素原子の半数以上をフッ素原子で置換したものである請求の範囲第4項に記載のドライエッチング方法。
6. ハイドロフルオロカーボンの量が、パーフルオロシクロオレフィンに対して50モル%以下である請求の範囲第4項または第5項に記載のドライエッチング方法。
7. ハイドロフルオロカーボンの量が、パーフルオロシクロオレフィンに対して30モル%以下である請求の範囲第4項または第5項に記載のドライエッチング方法。
8. パーフルオロシクロオレフィンを含むドライエッチング用ガスが添加ガスを含有する請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のドライエッチング方法。
9. 添加ガスが酸素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、水素ガス、塩素ガス、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、酸化窒素ガスおよび酸化硫黄ガスの中から選ばれる請求の範囲第8項に記載のドライエッチング方法。
10. 添加ガスの含有量が、パーフルオロシクロオレフィンを含むドライエッチング用ガス100重量部に基つき40重量部以下である請求の範囲第8項または

第9項に記載のドライエッチング方法。

11. 被エッチング基体がガラス基板、シリコン単結晶ウエハーまたはガリウム砒素基板状上に被エッチング材料の薄膜層を備えたものである請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載のドライエッチング方法。

12. プラズマ密度が $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ～ $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載のドライエッチング方法。

13. ヘリコン波方式により高密度領域のプラズマを発生させる請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載のドライエッチング方法。

14. 高周波誘導方式により高密度領域のプラズマを発生させる請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載のドライエッチング方法。

15. 被エッチング基体の到達温度を実質的に制御せずにエッチングを行う請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載のドライエッチング方法。

16. 被エッチング基体の到達温度が $0 \sim 300^\circ\text{C}$ 、ガス組成物の圧力が $10 \text{ torr} \sim 10^{-5} \text{ torr}$ にてプラズマを発生させる請求の範囲第1項～第15項のいずれかに記載のドライエッチング方法。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03968

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. Cl <sup>6</sup> H01L21/302 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl <sup>6</sup> H01L21/302 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1960 - 1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1998 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 07-283206, A (Sony Corp.), October 27, 1995 (27. 10. 95), Page 3, left column, line 18 to page 7, left column, line 46 (Family: none)	1-5, 11-16 1 - 16
X	JP, 07-335611, A (Hitachi, Ltd.), December 22, 1995 (22. 12. 95), Page 1, left column, line 1 to page 2, left column, line 16 (Family: none)	1-4, 8, 9, 11, 12 1 - 16
X	JP, 06-275568, A (Sony Corp.), September 30, 1994 (30. 09. 94), Page 4, left column, lines 7 to 50 & US, 5366590, A	1-3, 11-16 1 - 16 1-3, 11-16
Y	JP, 07-221068, A (Sony Corp.), August 18, 1995 (18. 08. 95), Page 5, right column, line 50 to page 6, left column, line 27 (Family: none)	1 - 16 1-3, 11-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search January 27, 1998 (27. 01. 98)		Date of mailing of the international search report February 10, 1998 (10. 02. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03968

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 08-51097, A (Sony Corp.), February 20, 1996 (20. 02. 96), Page 6, right column, line 13 to page 7, right column, line 4 (Family: none)	1 - 16
Y	JP, 07-161702, A (Applied Materials, Inc.), June 23, 1995 (23. 06. 95), Page 2, left column, lines 1 to 39 & EP, 94117087, A	1 - 16
Y	JP, 04-346427, A (Sony Corp.), December 2, 1992 (02. 12. 92), Page 3, line 30 to page 5, right column, line 33 (Family: none)	1 - 16

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 97/03968	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int <sup>4</sup> H 0 1 L 2 1 / 3 0 2			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int <sup>4</sup> H 0 1 L 2 1 / 3 0 2			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1960-1998 日本国公開実用新案公報 1971-1998			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
X	JP07-283206A (ソニー株式会社) 27. 10月. 1995 (27. 10. 27), 第3頁	1~5, 11~16	
Y	左欄 18行~第7頁左欄 46行 (ファミリーなし)	1~16	
X	JP07-335611A (株式会社日立製作所) 22. 12月. 1995 (22. 12. 95), 第	1~4, 8, 9, 11,	
	1頁左欄 1行~第2頁左欄 16行 (ファミリーなし)	12	
Y		1~16	
X	JP06-275568A (ソニー株式会社) 30. 9月. 1994 (30. 09. 94), 第4頁左	1~3, 11~16	
Y	欄 7~50行 & US5366590A	1~16	
X		1~3, 11~16	
Y	JP07-221068A (ソニー株式会社) 18. 8月. 1995 (18. 08. 95), 第5頁右	1~16	
X	欄 50行~第6頁左欄 27行 (ファミリーなし)	1~3, 11~16	
Y	JP08-51097A (ソニー株式会社) 20. 2月. 1996 (20. 02. 96), 第6頁右	1~16	
	欄 13行~第7頁右欄 4行 (ファミリーなし)		
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 27. 01. 98		国際調査報告の発送日 10.02.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 高木 康晴 4 M 9 2 7 5 電話番号 03-3581-1101 内線 3462	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP07-161702A (アプライド マテリアル インコーポレイテッド) 23. 6月. 1995 (23. 06. 95), 第 2 頁左欄 1 ~ 3 9 行 & EP94117087A	1~16
Y	JP04-346427A (ソニー株式会社) 2. 12月. 1992 (02. 12. 92), 第 3 頁 3 0 行 ~ 第 5 頁右欄 3 3 行 (ファミリーなし)	1~16